

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-004055
(43)Date of publication of application : 06.01.1999

(51)Int.CI. H05K 1/03
B32B 15/08
B32B 27/34
C08G 73/10
H05K 3/38

(21)Application number : 10-019060 (71)Applicant : UBE IND LTD
(22)Date of filing : 30.01.1998 (72)Inventor : INOUE HIROSHI
OTANI AKINORI
YASUNO HIROSHI

(30)Priority
Priority number : 09101532 Priority date : 18.04.1997 Priority country : JP

(54) FLEXIBLE CIRCUIT BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance a flexible circuit board in punchability keeping it high in adhesiveness and dimensional stability by a method wherein a conductor is laminated on the one side of an aromatic polyimide film, which is specified in thickness and relative edge rupture resistance value and lower in volatile matter content than a specific value, directly or through the intermediary of adhesive agent, and then a circuit is formed.

SOLUTION: A conductor is laminated, at least, on the one side of an aromatic polyimide film, which is 10 to 125 μ m in thickness, of relative edge rupture resistance 22 kg/20 mm/10 μ m, and lower than 0.4 wt.% in volatile matter content, directly or through the intermediary of adhesive agent, and a circuit is formed. At this point, the aromatic polyimide film is manufactured through such a manner that 15 mol.% biphenyl tetracarboxylic acid component or aromatic tetracarboxylic acid component which contains its di-anhydride or ester and 5 mol.% aromatic diamine component which contains phenylene diamine are made to react on each other. By this setup, a flexible circuit board of this constitution can be improved in punchability keeping high in adhesiveness and dimensional stability.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.02.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-4055

(43)公開日 平成11年(1999)1月6日

(51)Int.Cl.⁶

H 05 K 1/03

識別記号

6 1 0

F I

H 05 K 1/03

6 1 0 N

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

6 1 0 Z

27/34

27/34

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-19060

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(22)出願日 平成10年(1998)1月30日

(72)発明者 井上 浩

山口県宇部市西本町一丁目12番32号 宇部

興産株式会社高分子研究所(宇部)内

(31)優先権主張番号 特願9-101532

(72)発明者 大谷 明範

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(32)優先日 平9(1997)4月18日

(72)発明者 安野 弘

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興

(33)優先権主張国 日本 (J P)

産株式会社高分子研究所内

(54)【発明の名称】 フレキシブル回路基板

(57)【要約】

【課題】 打ち抜き性が良好で、剥離強度の大きいフレキシブル回路基板を提供する。

【解決手段】 厚みが1.0~1.25 μm、1.1~2.2 kg/cm²の比端裂抵抗値を持ち、揮発物含有量が0.4重量%以下の芳香族ポリイミドフィルムに導電体を積層した後、回路を形成したフレキシブル回路基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 厚みが $10\sim125\mu\text{m}$ であって、 $11\sim22\text{kg}/20\text{mm}/10\mu\text{m}$ の比端裂抵抗値を持ち、かつ揮発物含有量が0.4重量%以下である芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、直接あるいは接着剤を介して導電体を積層したのち、回路を形成してなるフレキシブル回路基板。

【請求項2】 芳香族ポリイミドフィルムが、少なくとも15モル%のビフェニルテトラカルボン酸もしくはその二無水物またはエステルを含む芳香族テトラカルボン酸成分と、少なくとも5モル%のフェニレンジアミンを含む芳香族ジアミン成分との反応によって製造されたポリイミドからなる請求項1記載のフレキシブル回路基板。

【請求項3】 芳香族ポリイミドフィルムの比端裂抵抗値が $11\sim15\text{kg}/20\text{mm}/10\mu\text{m}$ の範囲にある請求項1記載のフレキシブル回路基板。

【請求項4】 芳香族ポリイミドフィルムの揮発物含有量が0.1~0.35重量%である請求項1もしくは2記載のフレキシブル回路基板。

【請求項5】 芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面を含む層が0.1~3重量%の無機フィラーを含有する請求項1乃至4のうちのいずれかの項に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項6】 芳香族ポリイミドフィルムの表面が表面処理剤処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射、グロー放電処理、プラズマ処理のいずれか1つ以上の表面処理がされている請求項1乃至5のうちのいずれかの項に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項7】 芳香族ポリイミドフィルムの吸水率が0.5~1.8%、引張弾性率が $450\sim1000\text{Kg}/\text{mm}^2$ 、そして線膨張係数($50\sim200^\circ\text{C}$)が $0.6\times10^{-5}\sim2.5\times10^{-5}\text{cm}/\text{cm}/^\circ\text{C}$ である請求項1乃至6のうちのいずれかの項に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項8】 芳香族ポリイミドフィルムの絶縁破壊電圧が3KV以上であって、体積抵抗率(25°C)が $1\times10^{15}\Omega\cdot\text{cm}$ 以上である請求項1乃至7のうちのいずれかの項に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項9】 接着剤が、厚みが $5\sim35\mu\text{m}$ の熱可塑性接着剤もしくは熱硬化性接着剤である請求項1に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項10】 接着剤が、接着剤樹脂100重量部に対して0~50重量部の割合で無機フィラーを含有する熱可塑性接着剤もしくは熱硬化性接着剤である請求項9に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項11】 接着剤が、熱融着性の非結晶性ポリイミドからなる熱可塑性接着剤である請求項9に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項12】 接着剤が、ポリイミドシロキサンーエ

ポキシ樹脂-エポキシ硬化剤の高耐熱性で低誘電性の熱硬化性接着剤である請求項11に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項13】 接着剤が、エポキシ樹脂との反応性基を有するポリイミドシロキサンーエポキシ樹脂-エポキシ硬化剤の熱硬化性接着剤である請求項12に記載のフレキシブル回路基板。

【請求項14】 接着剤が、芳香族ポリイミドフィルムに接着剤溶液を塗布した後に乾燥して設けられたもの、あるいは保護フィルムに設けた接着剤を芳香族ポリイミドフィルムに貼り合わせて設けられたものである請求項9乃至13のうちのいずれかに記載のフレキシブル回路基板。

【請求項15】 導電体が厚み $8\sim50\mu\text{m}$ の銅からなる請求項1乃至14のうちのいずれかに記載のフレキシブル回路基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、厚みが $10\sim125\mu\text{m}$ で、 $11\sim22\text{kg}/20\text{mm}/10\mu\text{m}$ の比端裂抵抗値を持ち、かつ揮発物含有量が0.4重量%以下である打ち抜き性の良好な芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、直接あるいは接着剤を介して導電体を積層したのち、回路を形成してなるフレキシブル回路基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、フレキシブル回路基板としては芳香族ポリイミドフィルムの片面あるいは両面に直接あるいは接着剤を介して銅箔等の導電体層を積層したのち、回路を形成したものが一般的である。この芳香族ポリイミドは、テトラカルボン酸成分と芳香族ジアミン成分とから製造されるポリアミック酸を高温に加熱して脱水環化することにより得られる耐熱性や機械的特性の優れたポリマーである。しかしながら、フレキシブル回路基板に用いられる芳香族ポリイミドフィルムには、更なる高精度化および高生産性の要求からより高い打ち抜き性が要求される。

【0003】 特開平6-334110号公報には、端裂抵抗が $50\sim70\text{kg f}/20\text{mm}$ のポリイミドフィルムは打ち抜き性が優れていることを明らかにしている。そして更に、そのポリイミドフィルムは何%程度の吸湿性溶媒が残存していなければならない旨述べられている。

【0004】 フレキシブル回路基板のような電子部品としての耐熱性、電気絶縁性とともに機械的強度、特に引張弾性率や低線膨張係数への高い要求を考慮し、芳香族ポリイミドフィルムは、テトラカルボン酸成分としてビフェニルテトラカルボン酸成分を含むものを利用し、また芳香族ジアミン成分としてフェニレンジアミン成分を含むものを利用して製造することが好ましい。また、銅

3

箔などのような金属導電性シートと接着剤とを用いて貼り合わせた積層体から回路を形成するためには、芳香族ポリイミドフィルムは、その公知のポリアミド系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、アクリル樹脂系接着剤などの接着剤に対して高い接着性を示す必要がある。

【0005】しかしながら本発明者の研究によると、上記の特開平6-334110号公報に記載の技術は、テトラカルボン酸成分としてビフェニルテトラカルボン酸成分を含むものを利用し、また芳香族ジアミン成分としてフェニレンジアミン成分を含むものを利用して製造する芳香族ポリイミドフィルムに対しては充分満足できる特性を付与することができないことが判明した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、基板フィルムとして、打ち抜き性が良好でしかも接着性および寸法安定性を保持した芳香族ポリイミドフィルムを使用したフレキシブル回路基板を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】この発明は、厚みが10～125μmの芳香族ポリイミドフィルムであって、該芳香族ポリイミドフィルムが11～22kg/20mm/10μmの比端裂抵抗値を持ち、かつ揮発物含有量が0.4重量%以下である芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面に、直接あるいは接着剤を介して導電体を積層したのち、回路を形成してなるフレキシブル回路基板に関する。

【0008】この明細書において、端裂抵抗値（あるいは比端裂抵抗値）はJIS C2318に従って測定した試料（5個）の端裂抵抗（あるいは比端裂抵抗）の平均値を意味する。具体的には、定速緊張形引張試験機の上部厚さ1.00±0.05mmのV字形切り込み板試験金具の中心線を上部つかみの中心線に一致させ、切り込み頂点と下部つかみとの間隔を約30mmになるように柄を取りつける。幅約20mm、長さ約200mmの試験片を金具の穴部に通して二つに折り合わせて試験機の下部のつかみにはさみ、1分間につき約200mmの速さで引張り、引き裂けたときの力を端裂抵抗という。試験片を縦方向及び横方向からそれぞれ全幅にわたって5枚とり、端裂抵抗の平均値を求め、端裂抵抗値として示す。比端裂抵抗値はフィルム厚み当たり（10mm換算）の端裂抵抗値を示す。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の主たる好ましい態様を列記する。

1) 芳香族ポリイミドフィルムが少なくとも15モル%のビフェニルテトラカルボン酸もしくはその二無水物またはエステルを含む芳香族テトラカルボン酸成分と、少なくとも5モル%のフェニレンジアミンを含む芳香族ジアミン成分との反応によって製造されたポリイミドからなる上記のフレキシブル回路基板。

4

2) 芳香族ポリイミドフィルムの比端裂抵抗値が11～15kg/20mm/10μmの範囲にある上記のフレキシブル回路基板。

3) 芳香族ポリイミドフィルムの揮発物含有量が0.1～0.35重量%、特に0.1～0.3重量%、そのなかでも特に0.1～0.2重量%である上記のフレキシブル回路基板。

4) 芳香族ポリイミドフィルムの少なくとも片面を含む層が更に0.1～3重量%の無機フィラーを含有する上記のフレキシブル回路基板。

10 5) 芳香族ポリイミドフィルムの表面が表面処理剤処理、コロナ放電処理、火炎処理、紫外線照射、グロー放電処理、プラズマ処理のいずれか1つ以上の表面処理がされている上記のフレキシブル回路基板。

6) 芳香族ポリイミドフィルムの吸水率が0.5～1.8%、引張弾性率が450～1000Kg/mm²そして線膨張係数（50～200℃）が0.6×10⁻⁵～2.5×10⁻⁵cm/cm/℃以下である上記のフレキシブル回路基板。

20 7) 芳香族ポリイミドフィルムの絶縁破壊電圧が3KV以上であって、体積抵抗率（25℃）が1×10¹⁵Ω·cm以上である上記のフレキシブル回路基板。

8) 接着剤が、熱可塑性接着剤もしくは熱硬化性接着剤である上記のフレキシブル回路基板。

9) 接着剤が、ポリイミドシロキサン-エポキシ樹脂-エポキシ硬化剤の高耐熱性で低誘電性の熱硬化性接着剤である上記のフレキシブル回路基板。

10 10) 接着剤が、芳香族ポリイミドフィルムに接着剤溶液を塗布した後に乾燥して設けられたもの、あるいは保護フィルムに設けた接着剤を芳香族ポリイミドフィルムに貼り合わせて設けられたものである上記のフレキシブル回路基板。

【0010】前記のビフェニルテトラカルボン酸成分としては、例えば3,3',4,4'—ビフェニルテトラカルボン酸、それらの二無水物、またはそれらのエステルが使用できるが、なかでも3,3',4,4'—ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好適に用いられる。

【0011】前記の芳香族テトラカルボン酸成分として、他にピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'

40 4'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物、2,2-ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、ビス（2,3-ジカルボキシフェニル）エーテル二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス（3,4-ジカルボキシフェニル）-1,

1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)1, 1, 1, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物なども挙げられる。

【0012】前記のフェニレンジアミンは、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、そしてp-フェニレンジアミンのいずれであってもよい。フェニレンジアミンと併用可能な芳香族ジアミン成分としては、ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルエタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]メタン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2'-ビス[4-(アミノフェノキシ)フェニル]-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテルなどが挙げられる。

【0013】この発明において、芳香族ポリイミドフィルム(あるいは表面処理されたフィルム)は、厚みが10~125μm、特に好ましくは25~75μm、その中でも特に45~55μmであることが好ましい。芳香族ポリイミドフィルムの厚みがこの下限より小さいと自己支持性が低く、また上限より大きいと製造に多大なコストがかかる。また、前記の揮発物含有量が0.4重量%より多いと接着性および寸法安定性に問題が発生する。芳香族ポリイミドフィルムの比端裂抵抗値が前記範囲外であると、この発明の目的を達成することができない。

【0014】また、(1)吸水率および(2)線膨張係数(50~200℃)が前記範囲内であると、種々の環境下(高温、エッチング等)において場合の寸法安定性が良好である。さらに、(3)引張弾性率が前記範囲内であると、基板フィルムとしてハンドリングが良好である。

【0015】この発明における芳香族ポリイミドフィルムは、例えば以下のようにして製造することができる。好適には先ず前記テトラカルボン酸二無水物、好適にはビフェニルテトラカルボン酸類とフェニレンジアミン、好適にはパラフェニレンジアミンとをN, N-ジメチルアセトアミドやN-メチル-2-ピロリドンなどのポリイミドの製造に通常使用される有機極性溶媒中で、好ましくは10~80℃で1~30時間重合して、ポリマーの対数粘度(測定温度:30℃、濃度:0.5g/100ml溶媒、溶媒:N-メチル-2-ピロリドン)が0.1~5、ポリマー濃度が15~25重量%であり、回転粘度(30℃)が500~4500ボイズであるポリアミック酸(イミド化率:5%以下)溶液を得る。

【0016】次いで、好適にはこのポリアミック酸10

0重量部に対して0.01~1重量%のリン化合物、例えば(ポリ)リン酸エステルおよび/またはリン酸エステルのアミン塩などの有機リン含有化合物あるいは無機リン化合物および、好適にはさらにポリアミック酸100重量部に対して0.1~3重量部のコロイダルシリカ、窒化珪素、タルク、酸化チタン、磷酸カリウムなどの無機フィラー(好適には平均粒径0.005~5μm、特に0.005~2μm)を添加してポリアミック酸溶液組成物を調製する。これらのリン化合物及び/又は無機フィラーはフィルム層全体に均一に存在させてもよく、あるいは2~3層構造のフィルムを形成する場合には少なくとも片方の表面を含む層に前記の割合で含有させる。

【0017】このポリアミック酸溶液組成物を平滑な表面を有するガラスあるいは金属製の支持体表面に流延して前記溶液の薄膜を形成し、その薄膜を乾燥する際に、乾燥条件を調整して(好適な条件は温度:100~160℃、時間:1~60分間)乾燥することにより、固化フィルム中、前記溶媒及び生成水分からなる揮発分含有量が25~50重量%、イミド化率が5~60%である長尺状固化フィルムを形成し、上記固化フィルムを支持体表面から剥離する。

【0018】次いで、固化フィルムの片面または両面にアミノシラン系、エポキシシラン系あるいはチタネート系の表面処理剤を含有する表面処理液を塗布した後、さらに乾燥することもできる。表面処理剤としては、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノカルボニル)-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-[β-(フェニルアミノ)-エチル]-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノシラン系や、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリメトキシシラン、γ-グリシリドキシプロピルトリメトキシシランなどのエポキシシラン系や、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、ジクミルフェニルオキシアセテート-チタネートなどのチタネート系などの耐熱性表面処理剤が使用できる。表面処理液は前記の表面処理剤を0.5~50重量%含む低級アルコール、アミド系溶媒などの有機極性溶媒溶液として使用できる。表面処理液はグラビアコート法、シルクスクリーン、浸漬法などを使用して均一に塗布して薄層を形成することが好ましい。

【0019】この発明における芳香族ポリイミドフィルムの製造法の一例の、キュア炉内におけるキュア前の好適な加熱条件を示す図1を使用して以下に示す。すなわち、前記のようにして得られた固化フィルムを必要であればさらに乾燥して、好ましくは乾燥フィルムの揮発分

含有量が10～45重量%となるように調整した後、該乾燥フィルムの幅方向の両端縁を把持した状態で、図1に示すキュア炉内におけるキュア炉入口における温度(℃)（好適には100～250℃）×滞留時間(分)が斜線の範囲内になるように乾燥後、最高加熱温度：400～500℃の温度が0.2～30分間となる条件で該乾燥フィルムを加熱して乾燥およびイミド化して、残揮発物量0.4重量%以下で、イミド化を完了することによって芳香族ポリイミドフィルムとして好適に製造することができる。また、前記キュアリング工程の後、芳香族ポリイミドフィルムの片面あるいは両面をアルカリ処理した（例えば、水酸化ナトリウム水溶液、あるいは水酸化カリウム／抱水ヒドラジン等のアルカリ水溶液に浸漬）後、水洗・乾燥後、前記の表面処理液を塗布し乾燥することによっても、同様にフィルム表面を表面処理することができる。

【0020】上記のようにして得られた芳香族ポリイミドフィルムを、好適には低張力下あるいは無張力下に200～400℃程度の温度で加熱して応力緩和処理し、巻き取る。

【0021】前記の芳香族ポリイミドフィルムは、前述の製造時のキュア炉内のキュア前の加熱条件を前記の図1に示す範囲内にコントロールすること及びキュア条件を前記の温度および時間の範囲内にすることによって厚みが10～125μmのものであって、揮発物含有量が0.4重量%以下で、かつ比端裂抵抗値がこの発明で規定した値をとるようになることができる。

【0022】この発明における芳香族ポリイミドフィルムは、好適にはテトラカルボン酸二無水物として3,3',4,4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミンとを重合する方法によって容易に得ることができるが、ポリアミック酸としては、前記フィルムの物性値を満足する範囲内であれば、3,3',4,4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンとともに他の成分を重合してもよく、また、結合の種類はランダム重合、ブロック重合のいずれであってもよい。また、最終的に得られるポリイミドフィルム中の各成分の合計量が前記の範囲内であれば、3,3',4,4'－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を含むポリアミック酸とパラフェニレンジアミンを含むポリアミック酸に他の成分からなるポリアミック酸成分を混合して使用してもよい。いずれの場合も高温加熱時に高分子の切断および再結合が生じ、前記と同様に目的とする芳香族ポリイミドフィルムを得ることができる。また、この発明における芳香族ポリイミドフィルムは、上述の熱イミド化に限定されず、前記条件の範囲内であれば化学イミド化によっても同様に行うことができる。

【0023】この発明における芳香族ポリイミドフィルムは、そのままあるいは表面処理剤で処理していない場

合は、好適にはコロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射、グロー放電処理、火炎処理で表面処理を施した後、接着剤を塗布あるいはこれら接着剤のフィルムを積層して接着剤層を設けることができる。

【0024】上記芳香族ポリイミドフィルム、好適にはフィルムの表面処理面に導電体層を積層する方法としては、蒸着法、スパッタ法、メッキ法で導電体層を直接積層してもよく、あるいは接着剤を介して導電体層を積層しても良い。

【0025】この接着剤を介して導電体層を積層する場合の接着剤は、耐熱性であれば熱硬化性でも熱可塑性でも良い。例えば、エポキシ樹脂、NBR-フェノール系樹脂、フェノール-ブチラール系樹脂、エポキシ-NBR系樹脂、エポキシ-フェノール系樹脂、エポキシ-ナイロン系樹脂、エポキシ-ポリエステル系樹脂、エポキシ-アクリル系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド-エポキシ-フェノール系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリイミドシロキサン-エポキシ樹脂などの熱硬化性接着剤、またはポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリイミドシロキサン系樹脂などの熱可塑性接着剤が挙げられる。この接着剤の厚みは5～35μm程度であることが好ましい。特に、ポリイミド接着剤

〔好適には熱融着性の非結晶性ポリイミド、ここに非結晶性とはX線回折スペクトルについてルーランド法による解析で実質的に結晶性が認められないもの、好適には結晶化度が10%未満、特に3%以下、その中でも1%以下のものが好適である。また、ガラス転移温度:Tgが180～260℃程度であるものが好適である。〕、ポリイミドシロキサン-エポキシ樹脂接着剤〔ポリイミドシロキサンはエポキシ樹脂との反応性基を有するポリイミドシロキサンであるものが好ましい。通常エポキシ硬化剤を配合する。好適にはポリイミドシロキサン100重量部に対して5～200重量部のエポキシ樹脂および0～150重量部のエポキシ硬化剤及び場合によりさらに0～20重量部の硬化触媒を加えたもの。高耐熱性で低誘電性であることが知られている。〕、エポキシ樹脂接着剤が好適に使用される。また、接着剤は、無機フィラーを含有してもよい。この接着剤は、芳香族ポリイミドフィルムに接着剤溶液を塗布した後に乾燥して設けるか、あるいは保護フィルムに設けた接着剤を芳香族ポリイミドフィルムに貼り合わせて設けてもよい。

【0026】この発明における導電体は、金属例えはアルミニウム、銅、銅合金等が挙げられ、銅箔が好適に使用される。銅箔としては、電解銅箔、圧延銅箔があり、その引張強度が17Kg/mm²以上であるものが好ましい。また、その厚みは8～50μmであることが好ましい。

【0027】この発明における芳香族ポリイミドフィルムには直接、あるいは好適には接着剤を介して導電体を積層したのち、回路を形成する。導電体に回路を形成す

る場合は、芳香族ポリイミドフィルム上に直接あるいは接着剤を介して導電体を積層して導電基板を製造した後、その導電体表面に例えばエッティングレジストを回路パターン状（配線パターン状）に印刷して、配線パターンが形成される部分の導電体の表面を保護するエッティングレジストの配線パターンを形成した後、それ自体公知の方法でエッティング液を使用して配線が形成されない部分の導電体をエッティングにより除去し、エッティングレジストを除去することによって行うことができる。回路パターン上面に直接あるいはシランカップリング剤のような表面処理剤で処理した後、コート材（液状物）を塗布した後加熱乾燥してコート層を形成してもよい。

【0028】

【実施例】以下にこの発明の実施例を示す。以下の各例において、ポリイミドフィルムの物性測定は以下の方法によって行った。

吸水率：ASTM D570-63に従って測定（23°C × 24時間）

引張弾性率：ASTM D882-64Tに従って測定（MD）

線膨張係数（50～200°C）：300°Cで30分加熱して応力緩和したサンプルをTMA装置（引張りモード、2g荷重、試料長10mm、20°C/分）で測定

【0029】イミド化率：FIR-IR（ATR法）により 1780 cm^{-1} と 1510 cm^{-1} の吸光度の比から求めた。測定はフィルムのA面について行った。

揮発物含有量（固化フィルム）：下記式により求めた。

$$\text{揮発物含有量（固化フィルム）} = [(A - B) / A] \times 100$$

A：加熱前のフィルム重量

B：420°C、20分加熱後のフィルム重量

揮発物含有量（ポリイミドフィルム）：下記式により求めた。

$$\text{揮発物含有量（ポリイミドフィルム）} = [(A - B) / A] \times 100$$

A：150°C × 10分乾燥後の重量

B：450°C × 20分乾燥後の重量

（通常は空気中で試験するが、空気中の高温加熱によって劣化する場合には窒素ガス中で試験する）

【0030】絶縁破壊電圧：ASTM D149-64に従って測定（25°C）

体積抵抗率：ASTM D257-61に従って測定（25°C）

誘電率：ASTM D150-64Tに従って測定（25°C、1kHz）

剥離強度：180°剥離強度、50mm/分

【0031】実施例1

内容積100リットルの重合槽に、N, N-ジメチルアセトアミド54.6kgを加え、次いで、3, 3',

4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物8.826kgとパラフェニレンジアミン3.243kgとを加え、30°Cで10時間重合反応させてポリマーの対数粘度（測定温度：30°C、濃度：0.5g/100ミリリットル溶媒、溶媒：N, N-ジメチルアセトアミド）が1.60、ポリマー濃度が18重量%であるポリアミック酸（イミド化率：5%以下）溶液を得た。このポリアミック酸溶液に、ポリアミック酸100重量部に対して0.1重量部の割合でモノステアリルリン酸エステル

10 トリエタノールアミン塩および0.5重量部の割合（固体分基準）で平均粒径0.08μmのコロイダルシリカを添加して均一に混合してポリアミック酸溶液組成物を得た。このポリアミック酸溶液組成物の回転粘度は3000ボイズであった。このポリアミック酸溶液組成物をTダイ金型のスリットから連続的に、キャスティング・乾燥炉の平滑な支持体に押出して前記溶液の薄膜を形成し、平均温度：141°Cで乾燥して長尺状固化フィルムを形成した。この支持体表面から剥離して長尺状固化フィルムを得た。次いで、N, N-ジメチルアセトアミド

20 のアミノシラン表面処理液を長尺状固化フィルムの両面に均一に塗布した後乾燥して、表面処理した乾燥フィルムを得た。この乾燥フィルムは溶媒および生成水分からなる揮発分含有量は27重量%であった。次いで、該表面処理した乾燥フィルムの幅方向を保持した状態で、キュア炉内でキュアして（入口における温度×滞留時間=240°C × 2分、最高温度×最高温度滞留時間=480°C × 1分）、両面を表面処理剤で処理した厚み25μmの長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを連続的に製造した。この芳香族ポリイミドフィルムについて測定、評価

30 した結果を表1に示す。上記の芳香族ポリイミドフィルムの上（片面）に熱硬化性接着剤（クレゾールノボラック樹脂、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラールおよびイミダゾールからなる）を、乾燥後の塗布厚みが20μmになるように塗布・乾燥する。次に接着剤の面に電解銅箔（35μm）を130°C、2kg/cm²でロールラミネート（約1秒）して、張り合わせた。次いで、張り合わせ物を100°Cで2時間、120°Cで1時間、180°Cで6時間加熱して接着剤を硬化させて積層体を得た。続いて、この積層体である銅張板に常法に従いパターニングを行い、次にエッティング、水洗・乾燥工程を経た後、コート材を塗布・乾燥してフレキシブル回路基板を製造した。

【0032】実施例2

Tダイ金型のスリットをを変えた他は実施例1と同様にして長尺状固化フィルムを得た。長尺状固化フィルムの両表面に表面処理液を塗布せず、実施例1と同様に加熱・乾燥して乾燥フィルムを得た。このフィルムは揮発物含有量が27重量%であった。次いで、該乾燥フィルムの幅方向を保持した状態で、キュア炉内でキュアして

50 （入口における温度×滞留時間=200°C × 4分、最高

温度×最高温度滞留時間＝480℃×3分）、厚み50μmの長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを連続的に製造した。この芳香族ポリイミドフィルムについて測定・評価した結果を表1に示す。この芳香族ポリイミドフィルムを常法によって低温プラズマ処理したフィルム（物性は処理前のフィルムと同じ）を使用し、実施例1と同様にしてフレキシブル回路基板を製造した。

【0033】実施例3

実施例2と同様にして長尺固化フィルムを製造した。次いで、実施例1と同様にして表面処理した乾燥フィルムを得た。このフィルムは揮発分含有量が28重量%であった。次いで、該乾燥フィルムの幅方向を把持した状態で、キュア炉内でキュアして（入口における温度×滞留時間＝200℃×2.5分、最高温度×最高温度滞留時間＝480℃×3分）、両面を表面処理剤で処理した厚み50μmの長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを連続的に製造した。この芳香族ポリイミドフィルムについて測定・評価した結果を表1に示す。この芳香族ポリイミドフィルムを使用し、実施例1と同様にしてフレキシブル回路基板を製造した。

【0034】実施例4

Tダイ金型のスリット巾を変えた他は実施例2と同様にして長尺状固化フィルムを得た。次いで、実施例2と同様にして表面処理しない乾燥フィルムを得た。このフィルムは揮発分含有量が30重量%であった。次いで、該乾燥フィルムの幅方向を把持した状態で、キュア炉内でキュアして（入口における温度×滞留時間＝140℃×5分、最高温度×最高温度滞留時間＝480℃×3分）、厚み75μmの長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを連続的に製造した。この芳香族ポリイミドフィルムの両面をアルカリ処理した（水酸化カリウム／抱水ヒドランジン／水からなる溶液に3分間浸漬後、酸洗浄・水洗

・乾燥）後、実施例1と同様にして表面処理して、両面を表面処理剤で処理した厚み75μmの長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを連続的に製造した。この芳香族ポリイミドフィルムについて測定・評価した結果を表1に示す。この芳香族ポリイミドフィルムを使用し、実施例1と同様にしてフレキシブル回路基板を製造した。

【0035】実施例5

Tダイ金型のスリット巾を変えた他は実施例2と同様にして長尺状固化フィルムを得た。長尺状固化フィルムの両表面に表面処理液を塗布せず、実施例2と同様に加熱・乾燥して乾燥フィルムを得た。このフィルムは揮発分含有量が30重量%であった。次いで、該乾燥フィルムの幅方向を把持した状態で、キュア炉内でキュアして（入口における温度×滞留時間＝105℃×9分、最高温度×最高温度滞留時間＝450℃×15分）、厚み75μmの長尺状の芳香族ポリイミドフィルムを連続的に製造した。この芳香族ポリイミドフィルムについて測定・評価した結果を表1に示す。この芳香族ポリイミドフィルムを使用し、常法により低温プラズマ処理したフィルム（物性は処理前のフィルムと同じ）を使用し、実施例2と同様にしてフレキシブル回路基板を製造した。また、実施例1～5における芳香族ポリイミドフィルムの加熱収縮率（250℃、2時間、JIS C 2318）は、いずれも0.3%以下であった。

【0036】実施例6

実施例1～5で得られたフレキシブル回路基板のフィルム部を金型で打ち抜きその切断面を観察した。直線性が保たれ、ひげやくずの発生が認められなかった場合を○、直線性が劣り、ひげやくずの発生が認められる場合を×で示す。結果をまとめて表1に示す。

【0037】

【表1】

	実施例				
	1	2	3	4	5
フィルム					
フィルムの厚み (μm)	25	50	50	75	75
端裂抵抗 (kg/20mm)	33	69	66	83	92
比端裂抵抗値 (kg/20mm/10μm)	13.2	13.8	13.2	11.1	12.3
揮発物含有量 (%)	0.13	0.14	0.18	0.30	0.33
吸水率 (%)	1.3	1.3	1.4	1.2	1.4
引張弾性率 (kg/mm ²)	850	860	850	680	700
線膨張係数 (×10 ⁻⁵ /℃)	1.2	1.1	1.2	2.1	2.0
絶縁破壊電圧 (kV)	6.5	10.3	10.2	11.2	11.5
体積抵抗率 (×10 ¹⁶ Ω·cm)	3.8	4.7	3.7	2.5	4.6
誘電率 (1kHz)	3.2	3.2	3.2	3.3	3.3
積層体					
剥離強度 (kg/cm 180°)	2.1	1.9	2.2	2.0	1.9
フレキシブル回路基板					
打ち抜き性	○	○	○	○	○

【0038】実施例7

ポリイミドシロキサンの製造-1
特開平5-25453号公報に記載の方法に従い以下のようにして製造した。容量2リットルのガラス製のセパラブルフラスコ中、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)1000gを溶媒として、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)73.56g(250ミリモル)と、ジアミノポリシロキサン[2HN-C3H6-(Si(CH3)2O)n-Si(CH3)2-C3H6-NH2, n=9, 5]88g(100ミリモル)と2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン61.58g(150ミリモル)とを、重合・イミド化させた後、多量の水中に投入し、乾燥して、ポリイミドシロキサン(ポリイミドシロキサン-1)粉末210gを得た。このポリイミドシロキサンは、対数粘度(30℃)が0.32であった。また、このポリイミドシロキサン粉末のテトラヒドロフラン溶液から作製したフィルムは、引張弾性率が57kg/mm²、Tg(ガラス転移温度)が190℃で、結晶化度は0%であった。

【0039】フレキシブル回路基板の製造
熱硬化製接着剤として、上記のポリイミドシロキサン(ポリイミドシロキサン-1)50部、エポキシ樹脂(油化シェル社製、商品名:エピコート807)15

部、エポキシ樹脂(住友化学工業社、商品名:ELM100)6部、硬化剤としてのフェノールノボラック樹脂(明和化成社、H-5)17部および硬化触媒としての302-フェニルイミダゾール0.1部からなる樹脂混合物(テトラヒドロフラン250部に溶解)を使用し、プラズマ処理しないで得た厚み50μmの芳香族ポリイミドフィルム(比端裂抵抗:13.9kg/20mm/10μm、揮発物含有量:0.13%、吸水率:1.3%、引張弾性率:865kg/mm²、線膨張係数:1.1×10⁻⁵/℃、絶縁破壊電圧:10.3kV、体積抵抗率:4.7×10¹⁶Ω·cm、誘電率:3.2)を使用した他は、実施例2と同様に実施してフレキシブル回路基板を得た。実施例2および実施例6と同様にして評価し、積層体の剥離強度(kg/cm, 180°)が2.4kg/cm、打ち抜き性が良好という結果が得られた。

【0040】実施例8

ポリイミドシロキサンの製造-2
容量2リットルのガラス製のセパラブルフラスコ中、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)1000gを溶媒として、2, 3, 3', 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(a-BPDA)73.56g(250ミリモル)と、ジアミノポリシロキサン[2HN-C3H6-(Si(CH3)2O)n-Si(CH3)2-C3H6-50-(Si(CH3)2O)n-Si(CH3)2-C3H6-

6-NH₂、n=9.5] 121.4 g (138ミリモル) と 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン 41.05 g (100ミリモル) と、ビス(3-カルボキシ-4-アミノフェニル)メタン 3.58 g (12.5ミリモル) とを、重合・イミド化させた後、多量の水中に投入し、乾燥して、ポリイミドシロキサン(ポリイミドシロキサン-1)粉末 210 gを得た。このポリイミドシロキサンは、対数粘度(30°C)が0.32であった。また、このポリイミドシロキサン粉末のテトラヒドロフラン溶液から作製したフィルムは、引張弾性率が20 kg/mm²、T_g(ガラス転移温度)が110°Cであった。

【0041】フレキシブル回路基板の製造

熱硬化性接着剤として、上記のポリイミドシロキサン(ポリイミドシロキサン-2)50部、エポキシ樹脂(油化シェル社製、商品名:エピコート807)15部、エポキシ樹脂(住友化学工業社、商品名:ELM100)6部、フェノールノボラック樹脂(明和化成社、H-5)17部および硬化剤としての2-フェニルイミダゾール0.1部をテトラヒドロフラン250部に溶解したものを使用した他は、実施例7と同様に実施してフレキシブル回路基板を得た。実施例2および実施例6と同様にして評価し、積層体の剥離強度(kg/cm、180°)が2.3 kg/cm、打ち抜き性が良好という結果が得られた。

【0042】実施例9

熱硬化性接着剤の乾燥後の塗布厚みを、5 μmにし、電解銅箔として厚み12 μmのものをを使用した他は、実施例7と同様に実施してフレキシブル回路基板を得た。実施例2および実施例6と同様にして評価し、積層体の剥離強度(kg/cm、180°)が2.0 kg/cm、打ち抜き性が良好という結果が得られた。

【0043】実施例10

実施例7の熱硬化性接着剤に、窒化アルミナ(トクヤマ社製、比表面積2.72 m²/g)を50部添加して得られた接着剤を使用した他は、実施例7と同様に実施してフレキシブル回路基板を得た。実施例2および実施例6と同様にして評価し、積層体の剥離強度(kg/cm、180°)が1.5 kg/cm、打ち抜き性が良好という結果が得られた。

【0044】実施例11

実施例7で製造した熱硬化性接着剤溶液をポリエチレンテレフタレート(PET)製のフィルム(厚み25 μ

m)の上に乾燥後の塗布厚みが20 μmになるように塗布・乾燥し、接着剤の両面にPET製のフィルムを張り合わせた。次に、この接着剤シートの片方のPETフィルムを剥がし、実施例2で製造した芳香族ポリイミドフィルムの上に接着剤面を合わせ130°Cで張り合わせた。この接着剤の上の他のPETフィルムを剥がし、接着剤の上に実施例2と同様にして電解銅箔を張り合わせ、さらに実施例2と同様にしてフレキシブル回路基板を得た。実施例2および実施例6と同様にして評価し、積層体の剥離強度(kg/cm、180°)が2.3 kg/cm、打ち抜き性が良好という結果が得られた。

【0045】実施例12

芳香族ポリイミドフィルムの上に、実施例7で得たポリイミドシロキサン(ポリイミドシロキサン-1)のテトラヒドロフランの溶液を乾燥後の塗布厚みが20 μmになるように塗布・乾燥し、さらに、フィルムの反対面に同様にしてポリイミドシロキサンのテトラヒドロフランの溶液を塗布・乾燥して両面に熱可塑性接着剤を塗布したフィルムを得た。この両面に接着剤を塗布したフィルムがLOC(リード・オン・チップ)用のテープとして使用可能であることを確認した。つまり、この両面に接着剤付きのフィルムの両側に電解銅箔を重ね合わせ、銅箔との張り合わせ温度を200°Cにした他は実施例2と同様にして電解銅箔を張り合わせ、同様にして両面のフレキシブル回路基板を得た。実施例2および実施例6と同様にして評価し、積層体の剥離強度(kg/cm、180°)が1.8 kg/cm、打ち抜き性が良好という結果が得られた。

【0046】

30 【発明の効果】この発明は以上説明したように構成されているので、以下に記載のような効果を奏する。この発明のフレキシブル回路基板は、打ち抜き性が良好であり、しかも接着性を保持しており、高精度の加工が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明における芳香族ポリイミドフィルムの製造法の一例の、キュア炉内におけるキュア前の好適な加熱条件の範囲を示す。

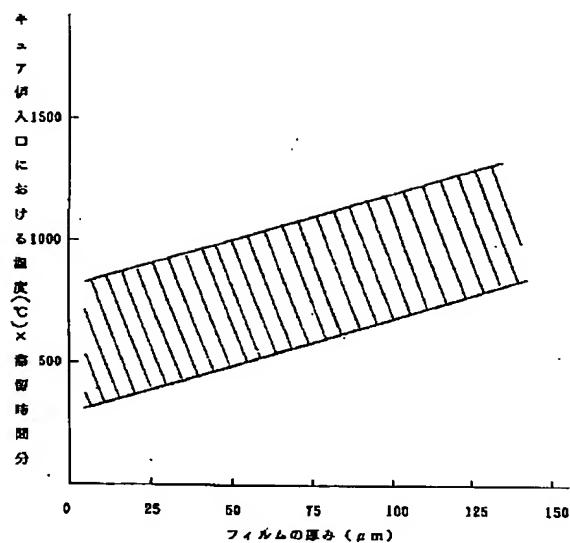
縦軸 キュア炉入口における温度(°C) × 滞留時間

40 (分)

横軸 フィルムの厚み(μm)

斜線 好ましい範囲

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6
C 08 G 73/10
H 05 K 3/38

識別記号

F I
C 08 G 73/10
H 05 K 3/38

E